

نویسندگان

مریم مغفوریان^۱،سیده سارا صادقی کلور^۲، زهرا ثبات^۳

Mmaghfourian@gmail.com*

پوشش‌های
موثر ضدخزه دریاییمطالعه چسبندگی صدف کشتی چسب
با میکروسکوپ نیروی اتمی

واژه‌های کلیدی

میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی-
اولترامیکروالکتروود- مود فیدبک

مقدمه

رسوبات زیستی دریایی یک مسئله دیرینه و پرهزینه برای صنایع دریایی محسوب می‌شوند. اگر چه راه‌حلی به‌صورت پوشش‌های مقاوم در برابر رسوبات دریایی وجود دارند، با این حال بسیاری از آنها در طبیعت یک آفت‌کش محسوب می‌شوند و هنوز لازم است که یک راه‌حل گسترده، موثر و ایمن از نظر زیست‌محیطی بخش قابل توجهی از بازار را تسخیر کند. کشتی‌چسب‌ها، جلبک‌های سبز، دیاتوم‌ها و صدف‌ها به دلیل چسبندگی خود به سازه‌های انسان‌ساخت و آسیب به آن‌ها مشهور هستند و این در حالی است که به هیچ وجه نمی‌توان گفت که آن‌ها تنها مقصران این قضیه هستند. رشد اجتماعات رسوبی روی بدنه کشتی‌ها موجب افزایش بار کشتی، کاهش قابلیت مانور، افزایش مصرف سوخت و انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌شود، از این رو هم دارای هزینه‌های اقتصادی و هم هزینه‌های زیست‌محیطی است [۱]. کشتی‌چسب‌ها به دلیل اندازه و ماهیت زندگی اجتماعی خود یک مشکل ویژه محسوب می‌شوند [۲].

پوشش مسی (اندود مسی) توسط دریانوردان یونانی و رومی برای جلوگیری از رسوب این موجودات استفاده می‌شد و پس از آن این پوشش در ناوگان‌های اقیانوس پیما در سرتاسر دنیا رایج شد. با این حال سازوکار آفت‌کشی که از طریق آن مس مانع از استقرار لارو می‌شد نامشخص بود تا زمانی که مطالعه سر همفیری دیوی^۵ روی حفاظت کاتدی بدنه کشتی در قرن نوزدهم [۱] انجام شد. تا اواسط ۱۹۸۰ میلادی، کوپلیمرهای خودپرداخت^۶ حاوی مس، قلع و دیگر ترکیبات فلزی که به‌عنوان «گلوله طلایی» برای مبارزه با رسوبات به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شد، راه‌حلی موثر، بلندمدت و مقرون به صرفه بود. با این حال، اثرات زیان‌بار ناشی از تجمع این ترکیبات در محیط دریایی منجر به قوانینی شد [۳] که به موجب آن

تحقیقات در مورد جایگزین‌های پایدار افزایش یافت.

به دنبال آن طراحی پوشش‌های جدید که شامل تحقیق روی محصولات طبیعی [۴]، مدولاسیون شیمی سطح [۵] و توسعه تقلید از محیط‌زیست^۷ سطح [۶] بود، توسعه یافت. همان‌طور که دیگر محققان نیز اشاره کرده‌اند، احتمالاً در آینده طیف گسترده‌ای از سطوح مقاوم به موجودات چسبنده از برخی از این حوزه‌های متنوع تحقیقاتی (اگر نگوئیم همه آن‌ها) برای تسهیل روند کاری خود استفاده خواهند کرد.

امروزه، رقبای اصلی پوشش‌های آفت‌کش ضد رسوب پوشش‌های موسوم به پوشش «آزاد ساز - رسوب» هستند (برای مثال، به منبع [۷-۸] مراجعه کنید). در بیست سال گذشته، شاهد توسعه فناوری آزادسازی رسوب (موجودات چسبنده) از مراحل ابتدایی خود به صورت یک مفهوم جدید [۹] تا یک راه حل قابل اجرا برای طیف وسیعی از کاربردهای دریایی بوده‌ایم. پوشش‌ها به خودی خود تا حد زیادی بر پایه پلیمرهای سیلیکون انعطاف‌پذیر و با مدول کشسانی پایین (برای مثال، پلی دیمتیل سیلوگزان^۸) [۱۰] هستند که آزادسازی رسوبات تجمع یافته را با برش هیدرودینامیکی تسهیل می‌کند. با این حال، پوشش‌های آزادساز رسوب^۹ به طور گسترده استفاده نمی‌شوند. هزینه نسبتاً بالا و دوام پایین FRGها اغلب منجر به انتخاب آفت‌کش‌های ارزان‌تر جایگزین از سوی مالکان قایق‌ها می‌شود. در نتیجه، FRGها امروزه تنها بخش کوچکی از بازار پوشش‌های دریایی را تصرف کرده‌اند (در حدود ۵ درصد). روش عملکرد FRG نیز قابلیت کاربرد آن‌ها را در کشتی‌های نسبتاً سریعی که غالباً مورد استفاده قرار می‌گیرند، محدود کرده است. بنابراین، باید دنبال یک راه حل عمومی قابل اجرا برای کشتی‌هایی که کندرو هستند یا زمان زیادی را به صورت ساکن و ایستا می‌گذرانند، بود که در برابر طیف وسیعی از رسوبات موجودات زنده مؤثر باشد.

طرف دیگر معادله که از اهمیت برابری نیز برخوردار است، مطالعه مستقیم سازوکارهای چسبندگی مورد استفاده توسط رسوبات موجودات زنده است که برای کشف توانایی سطوح میزبان و متعاقباً چسبندگی آن‌ها به این سطوح مورد استفاده قرار می‌گیرد. تاکنون چندین پوشش مقاوم و موثر در برابر رسوب با درک اندکی از سازوکارهای چسبندگی فردی موجودات زنده به صورت جداگانه وارد بازار شده است. علی‌رغم این، بدیهی است که دانش هر چند اندک در خصوص ترکیب و چگونگی عملکرد برخی از این موجودات چسبنده کمک شایانی به توسعه دهندگان این پوشش‌ها می‌کند.

در طی دهه گذشته، آزمایش‌ها و روش‌های شناسایی در مقیاس نانو از رشته علوم مواد به آرامی توسعه یافته‌اند [۱۱]، در حالی که قبلاً این آزمایش‌ها در بسیاری از رشته‌ها به صورت موضوعاتی اسرارآمیز و غیرممکن در نظر گرفته می‌شدند، در حال حاضر در عرصه‌های علمی گسترده‌تری به آسانی قابل دسترس هستند. در متن حاضر، روش میکروسکوپی نیروی اتمی^{۱۰} بر اساس طیف‌سنجی نیرو امکان کوچک‌سازی مقیاس آزمایش‌های مرسوم مکانیکی مواد [۱۲] را با بزرگنمایی چندین برابر فراهم نموده است. در حالی که قبلاً برای آزمایش الیاف مواد لازم بود که این الیاف دارای اندازه‌ای حداقل در مقیاس سانتی‌متر باشند، امروزه نانوالیاف یا پروتئین‌های تکی می‌توانند به‌طور مکانیکی دستکاری شوند و به این ترتیب امکان مطالعه و ارزیابی دقیق نمونه‌های نانوسکوپی [۱۳] فراهم می‌شود.

روش‌های دندان‌گذاری نانویی^{۱۱} و فنون مبتنی بر پروب نظیر AFM برای مطالعه نمونه‌های زیستی به صورت موفقیت‌آمیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند و در حال حاضر برای اندازه‌گیری خواص نانومکانیکی موضعی برای مثال، دیواره‌های سلولی گیاهی دارای حساسیت کافی هستند [۱۴]. دستگاه سیستم‌های نانو الکترومکانیکی^{۱۲} مثال خوب دیگری است که قادر به اندازه‌گیری صحیح وزن یک باکتری، یک ویروس و حتی یک تک رشته DNA [۱۵] هستند. از زمانی که دستگاه AFM برای اولین بار در دو دهه پیش گزارش شد [۱۶]، این دستگاه انعطاف‌پذیری خود را به صورت یک ابزار تحلیلی اثبات کرده است و در حال حاضر بسیار فراگیر بوده و در رشته‌های مختلف از جمله علم مواد و زیست‌شناسی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۷-۱۸] و شامل تصویربرداری حساس شیمیایی سطوح پلیمر از طریق تهیه نقشه تغییرات محلی نیروهای چسبندگی در مقیاس نانو نیز است [۱۹]. AFM به راحتی دری را به دنیای نانو باز کرده است [۲۰]، زمین‌شناسان از این روش برای بررسی فعل و انفعالات باکتری - کانی استفاده کرده [۲۱-۲۲] و گیاه‌شناسان به مطالعه نانو ساختار و خواص چسبندگی دیاتوم‌ها می‌پردازند [۲۳]. روش‌های مبتنی بر پروب، مزیت‌های قابل توجهی را برای آزمایشگران دارند از جمله قابلیت کنترل اصلاحات سطح با استفاده از استقرار انتخابی مولکول‌های آلی، یا حتی تشریح نانویی برای کسب اطلاعاتی در زمینه ساختار داخلی الیاف کلاژن [۲۴-۲۶].

چرخه حیات کشتی چسب

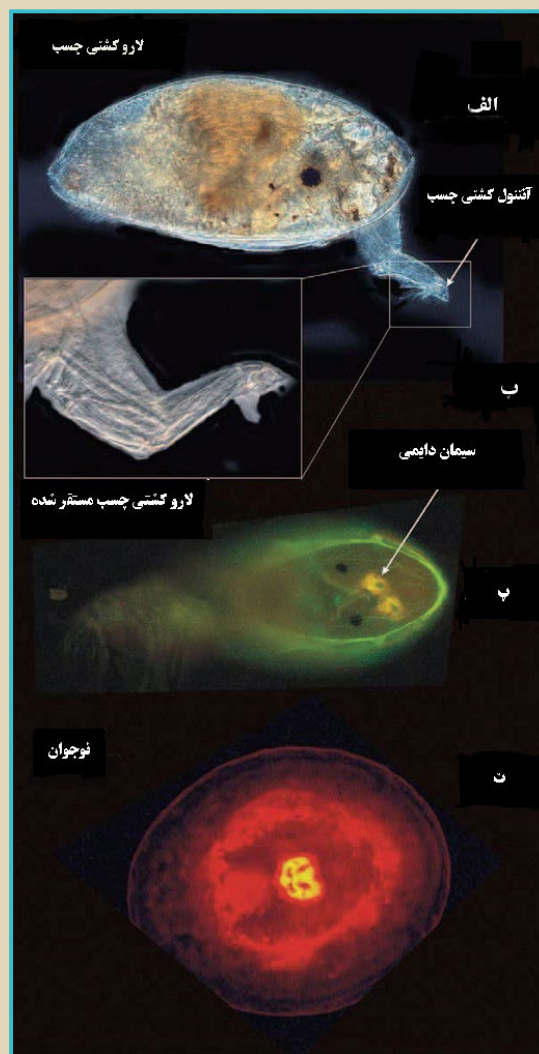
تاریخچه حیات کلی کشتی چسب شامل شش مرحله ناپلیوس پلانکتونی (برای مثال تغذیه)، مرحله غیر تغذیه سپیریس^{۱۴} (شکل (۱-الف)) و بالغ است. سپیرید یک مرحله استقرار بوده که هدف اصلی آن مکان‌یابی و چسبیدن به سطح مناسب برای رشد بلوغ است. از دیرباز، کشتی چسب‌های بالغ موضوع اصلی تحقیقات ضد رسوب (مربوط به کشتی چسب) [۲۷-۲۸] بوده‌اند، احتمالاً به دلیل حضور مشهود و مشکل آفرین خود در بدنه کشتی‌ها و این واقعیت که جثه بزرگ‌تری داشته و به آسانی در آزمایش‌ها قابل دستکاری هستند [۲۹]. به نظر می‌رسد مبارزه با مشکلاتی نظیر رسوبات زیستی^{۱۵} بعد از استقرار این موجودات، با وجود راهبرد مطلوب‌تر برای پیش‌گیری از استقرار لارو یا پیش‌انداختن جداسازی اشکال لاروی در مراحل اولیه، عاقلانه نیست. اگر چه سازوکارهای چسبندگی سپیریدها اخیراً به شدت نادیده گرفته شده‌است (احتمالاً به دلیل مشکلات فنی در انجام مطالعات چسبندگی با استفاده از میکرو زوپلانکتون‌ها)، امروزه شاهد توجه مجدد جامعه تحقیقاتی به سپیریدها هستیم، اگر چه اخیراً تنها مطالعه‌ای توسط فانگ^{۱۶} و همکاران [۳۰] به چاپ رسیده است.

سپیریدها در انتخاب محل استقرار خود به شدت گزینشی عمل می‌کنند [۳۱] به طوری که آن‌ها قبل از استقرار خود با استفاده از یک جفت آنتول که در انتهای اندام‌های چسبنده تخصصی برای راه رفتن با دوپا قرار دارد، اقدام به جست و جو می‌کنند (شکل (۱-ب)). دیسک‌های متصل آنتنی از طریق ترکیبی از چسبندگی‌های مرطوب (با استفاده از ترشح مواد ویسکوز و گلیکوپروتینی) و خشک - مشابه با سازوکار چسبندگی مگس [۳۲]، چسبندگی برگشت‌پذیر در زیر آب را تحت تاثیر قرار می‌دهند. آنتول‌ها نیز مجموعه‌ای از فرایندهای حسی را عرضه می‌کنند که برای تمایز و انتخاب سطح، تکامل یافته‌اند. وقتی که یک محل استقرار مناسب یافت می‌شود، یک چسب متفاوت دیگر (سیمان دایمی سپیرید) از طریق مجاری سیمانی آنتول [۳۳] خارج شده و در یک صفحه کروی رسوب می‌کند (شکل (۱-پ)) و سپیرید را در سرتاسر مرحله دگردیسی برای تبدیل شدن به یک کشتی چسب جوان محکم نگه می‌دارد؛ در این نقطه سیستم‌های چسبنده بزرگ سالی (مرحله بلوغ) غالب می‌شوند (شکل (۱-ت)).

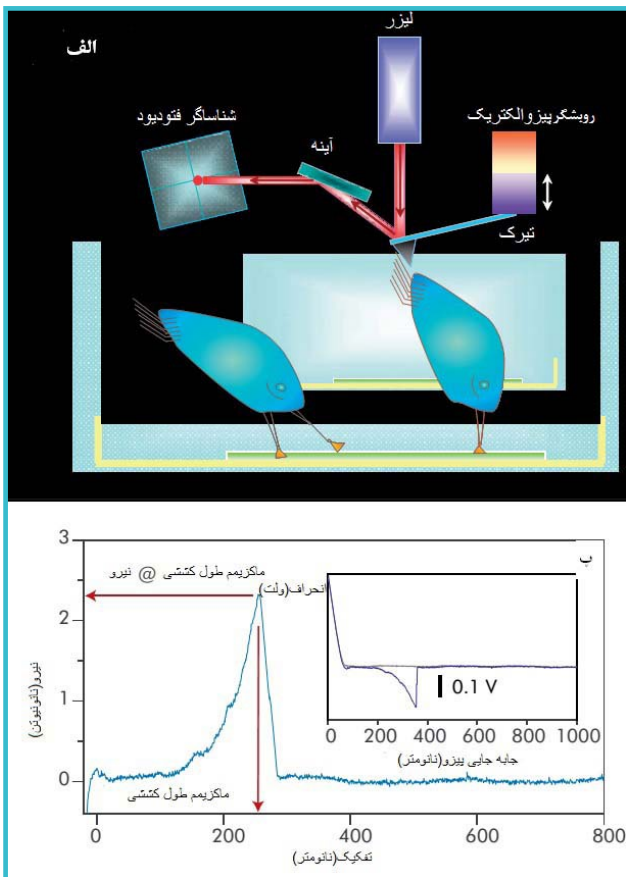
اصول AFM

از AFM یک پروب تیز برای تصویربرداری استفاده می‌کند (که به‌طور معمول شعاع سوزن آن در حدود ۱۰-۵۰ نانومتر است) و موقعیت آن با استفاده از بازخورد الکترونیکی برای اندازه‌گیری مورفولوژی سطح کنترل می‌شود. سوزن به لبه یک میکرو تیرک متصل است که به‌عنوان فنر سنجش نیرو عمل می‌کند. موقعیت و انحراف مجموعه تیرک سوزن با واحد سنجش موقعیت نوری پایش

با این حال در راستای اهداف تحقیق حاضر، یکی از مزیت‌های اصلی AFM، توانایی آن در اندازه‌گیری خواص نانو مقیاس زیست چسب‌های طبیعی و لایه‌های میانی چسبنده در شرایط بومی است، به‌عنوان مثال، آبدار شدن (هیدراته شدن) در یک محلول آب شور. اطلاعاتی که این روش مطالعاتی در خصوص ساختار و عملکرد پروتئین‌های چسبناک به‌صورت «درجا»^{۱۳} در اختیار می‌گذارد، بدون شک طراحی آگاهانه‌تر سطوح را تقویت می‌کند و منجر به روش‌های جدید تداخل‌کننده با لایه میانی زیست چسب/ زیرلایه می‌شود.



شکل ۱: (الف) یک میکروگراف نوری از لارو کشتی چسب، (ب) یک آنتول کشتی چسب، (پ) یک لارو کشتی چسب مستقر شده که در زیر آب با ترشح سیمان دایمی چسبیده است و (ت) دگردیسی یک کشتی چسب نوجوان که هنوز با سیمان دایمی چسبیده است. تصاویر (پ) و (ت) با استفاده از میکروسکوپی فلورسانس بعد از رنگ آمیزی موجودات با استفاده از رنگ آمین گرفته شده‌است.



شکل ۲: نمایی از (الف) مبانی میکروسکوپ نیروی اتمی، (ب) سیگنال خام بدست آمده از آزمایش طیف‌سنجی نیرو، (پ) منحنی نیرو فاصله معمول را که از داده‌های خام محاسبه شده‌است، نشان می‌دهد.

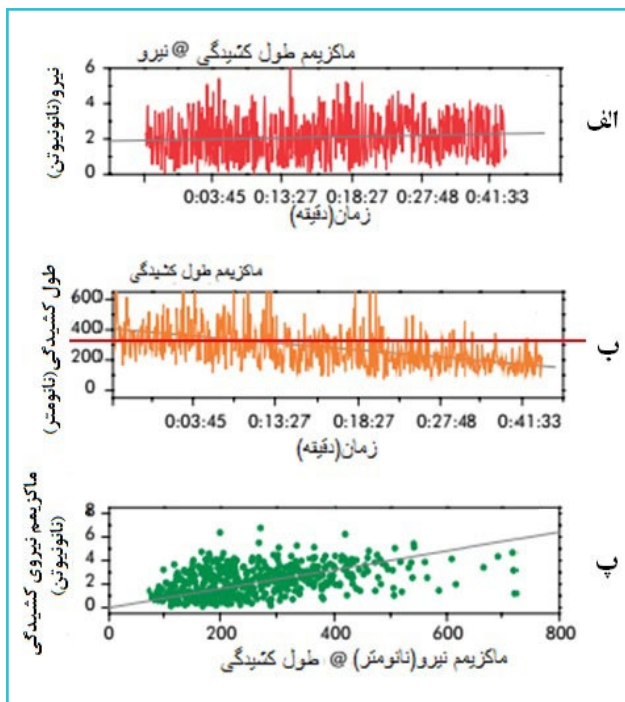
با استفاده از سوزن تنگستن مناسب برش داده شدند و سیمان به AFM انتقال داده شد. سپس اندازه‌گیری نیرو در طول مرحله عمل‌آوری سیمان انجام گرفت [۳۰].

داده‌های استخراج شده از یک سری از منحنی‌های کشش - نیرو (امتداد نیرو) روی گراف‌ها رسم شدند تا روند نیروی کششی و طول را به‌طور مستقل در بازه‌های زمانی نشان دهند. شکل‌های (۳-الف) و (۳-ب) اطلاعات به‌دست آمده از منحنی‌های نیروی میکروسکوپ نیروی اتمی را در طی دوره‌ی عمل‌آوری این مواد خلاصه می‌کند. نیروی کششی از چند صد پیکو نیوتن (۱۰-۱۲ نیوتن) تا چند نانو نیوتن (۹-۱۰ نیوتن) در طول آزمایش تغییر کرد که نشان می‌دهد سیمان بسیار چسبناک بوده و شدیداً به تیرک می‌چسبد. به علاوه، تصور بر این بود که تنوع زیاد در نیروی مشاهده شده می‌تواند ناشی از مخلوط ناهمگن سیمان چند جزئی باشد. اگر چه دوگانگی ماهیت آن به روشنی قابل تشخیص نبود، شواهدی وجود دارد که نشان می‌دهد سیمان دائمی سیپرید زمانی که با یک چسب جامد مخلوط شود، می‌تواند یک ماده دوگانه عمل‌آوری باشد [۳۷]. کاهش چشمگیر در بیشترین طول کششی با زمان، مدارکی را در حمایت از فرضیه بوجود آمدن اتصال عرضی زنجیره مولکولی در سطح سیمان دائمی، فراهم

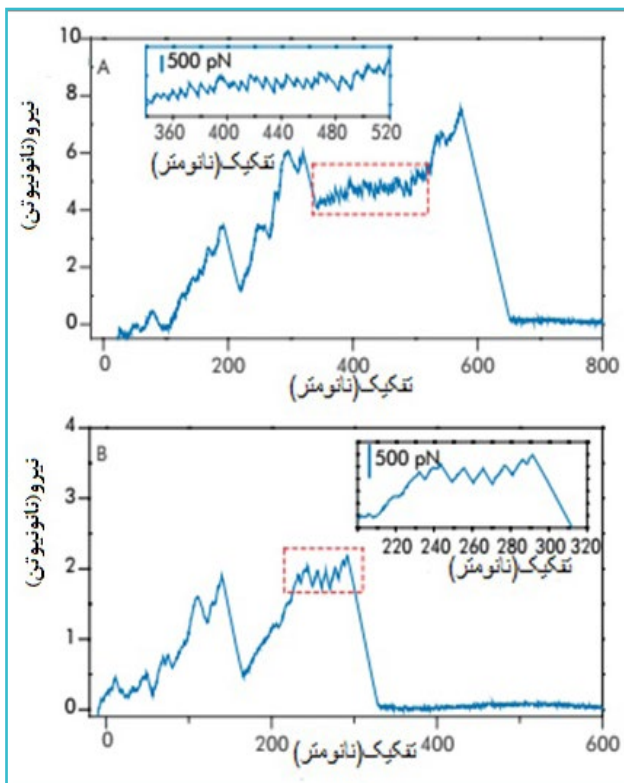
می‌شود که روی آن یک لیزر کم نویز تابیده شده و از پشت یک تیرک سیلیکون نیتريدی با پوشش طلا منعکس می‌شود. موقعیت نسبی بین سوزن و سطح نمونه از طریق سیستم موقعیت‌یابی پیزو الکتریک کنترل می‌شود که به موجب آن اغلب، نمونه حرکت داده شده و نسبت به یک سوزن بی‌حرکت روبش می‌شود (همچنین ابزارهایی موجود هستند که از سوزن‌های روبش‌کننده و نمونه بی‌حرکت استفاده می‌کنند). انحراف سوزن (یعنی نیروی بین سوزن و نمونه در برابر فاصله سوزن - نمونه و موقعیت سوزن) با انعکاس پرتو لیزر به سمت آشکارساز فتودیود چهارتایی (شکل (۲-الف)) اندازه‌گیری می‌شود. در این جا، حرکت سیگنال لیزری به‌صورت پتانسیل ولتاژ شناسایی شده و سپس برای تجزیه تحلیل به واحدهای فاصله / نیرو واسنجی می‌شود. تصاویر توپولوژی سطوح از تغییر موقعیت نیرو در برابر موقعیت سوزن (x,y,z) با توجه به سطح نمونه بدست می‌آید. برای مثال، برخلاف میکروسکوپ الکترونی، AFM اطلاعات سه بعدی توپولوژی سطح را در اختیار گذاشته و همچنین امکان تعیین خواص مواد را از طریق نزدیکی سوزن به پایه فراهم می‌کند. چنین اندازه‌گیری‌های نیرو را می‌توان با نزدیک کردن، تماس و عقب کشیدن سوزن از سطح انجام داد. در مدت زمان یک تماس کوتاه با سوزن، زنجیره‌های پلیمری یا مولکول‌هایی نظیر پروتئین‌ها می‌توانند جذب سطح سوزن شوند و خواص مکانیکی آن‌ها می‌تواند در حالت تنش هنگامی که سوزن به عقب رانده می‌شود، اندازه‌گیری شود. مولکول‌های جذب شده در اثر این نیروی انقباضی کشیده شده و طویل می‌شود. سیگنال فتودیود (شکل (۲-ب))، سیگنال خام ثبت شده با تصحیح حساسیت (بر حسب ولت بر متر) هنگامی که از شیب بخش فرورفته منحنی تعیین می‌شود، به انحراف تیرک تبدیل شده و سپس نیرو با ضرب انحراف تیرک در ثابت فنر سوزن تعیین می‌شود. جابه‌جایی روبشگر با انتخاب نقاط تماس در منحنی نیرو در حالت نزدیک شدن و منحنی‌های نیروی انقباض، به جدایی بین سوزن و نمونه تبدیل می‌شود [۳۴]. شکل (۲-پ)، یک منحنی نیرو - کشیدگی معمولی را که حاوی اطلاعات مربوط به نیرو در طول تجربه کشیدگی و کشیده شدن طول مولکول است، نشان می‌دهد.

پاسخ نانومکانیکی سیمان دائمی سیپرید

AFM برای بررسی خواص نانومکانیکی موجودات کم‌تحرک نظیر باکتری‌ها [۳۵]، جلبک‌ها [۳۶] و دیاتوم‌ها [۱۳-۲۳] استفاده شده‌است، ولی به هر حال صدف‌های کشتی چسب به‌صورت دینامیک و پویا بوده و در صورت ترشح آنتنول، موقعیت‌یابی آن روی سطوح سخت است. در ابتدا، با توجه به دسترسی نسبی در مقایسه با رسوب ترشحات آنتنولی، چسب دائمی سیپرید مورد بررسی قرار گرفت. به محض اینکه رفتار استقرار دائمی در یک مورد مشاهده شد، آنتنول‌های سیپرید



شکل ۳: خواص نانومکانیکی سیمان سیپرید. منحنی‌های نیرو به صورت پیوسته از صفحه سیمانی در یک دوره عمل‌آوری ثبت شدند. الف) نیروی کششی در بیشترین طول کششی، ب) بیشترین طول کششی و پ) ارتباط میان بیشترین مقدار نیرو و طول [۲۹].



شکل ۴: نمونه‌ای از منحنی‌های نیرو که نشان‌دهنده مشخصه دندانه مانند بازشدگی پروتئین مدولار است (تصویر الحاقی). پله‌ها در الگوهای دندانه‌ای با بازشدگی ساختارهای گرانولی سوم که با نیروهای بین مولکولی کنار هم نگه داشته شده‌اند، منطبق هستند [۲۹].

می‌کند. با برون‌یابی توزیع طول کششی تا صفر، زمان کل عمل‌آوری برای سیمان سیپرید در حدود ۱۲۰ دقیقه تخمین زده شد. با این حال، لازم به ذکر است که این برآورد تنها برای لایه بیرونی سیمان معتبر است. هنوز مشخص نیست که عواملی نظیر شوری و در دسترس بودن اکسیژن چه اثرهایی ممکن است روی عمل‌آوری سیمان داشته باشند [۳۷].

میکروسکوپ نیروی اتمی ثابت کرده است که می‌تواند ابزار مفیدی برای دسترسی به اطلاعاتی درباره خواص نانومکانیکی یک چسب طبیعی توده‌ای باشد. شکل (۳-پ) افزایش خطی قابل توجه در نیروی کششی با طول کششی را نشان می‌دهد که بیان می‌کند عمل‌آوری مشاهده شده برای چسب به‌طور مستقیم با تغییرات آرایش فضایی^{۱۷} پروتئین در ارتباط است. متأسفانه، تاکنون ساختار و خواص این پروتئین‌های چسبنده ناشناخته است.

با این وجود، شکل (۴) نمایشگر منحنی نیروی این پروتئین‌ها است که در سیمان دائمی سیپرید آشکار شده است، به نظر می‌رسد که بازشدگی پروتئین مدولار در اثر تنش را نشان می‌دهد. رفتار بازشدگی در مستطیل قرمز رنگ برجسته شده و یک مشخصه دندانه دندانه منظم را نشان می‌دهد که کاملاً مشابه با چسب دیاتومه گلیکوپروتئین است. اگر چه استنتاج نتایج قطعی از داده‌های اولیه‌ای از این نوع دشوار است، پیشنهاد شده است که این نوع اثر انگشت احتمالاً بازشدگی ساختار سوم پروتئین نیمه عمل آمده را در اثر نیروی اعمالی نشان می‌دهد.

در آزمایش‌های کشش مولکولی مبتنی بر میکروسکوپ نیروی اتمی، کشیدگی مولکول‌ها با استفاده از یک نیروی خارجی اغلب به صورت یک منحنی غیرخطی نشان داده می‌شود که نشان می‌دهد سازوکارهای الاستیسیته از درجه اول آنتروپی هستند. مشخص شده است که آنتروپی آرایش فضایی می‌تواند با کشش زنجیره‌های پلیمری کاهش داده شود. زمانی که فاصله کشش کلی به طول کانتور (خط واصل) زنجیره نزدیک می‌شود، نیرو به صورت مجانب افزایش می‌یابد. این ارتباط می‌تواند با استفاده از مدل زنجیره کرم مانند^{۱۸} [۳۸] توصیف شود که نیروی کشش مولکول‌ها از رابطه زیر تبعیت می‌کند:

$$F(x) = (KT/L_p)[0.25(1-x/L_c)^2 - 0.25x/L_c]$$

که در آن:

k ثابت بولتزمن، T دما، LP طول پایدار مولکول و LC طول کانتور هستند [۳۹].

WLC نیروی اندکی را برای کشش فنرهای مولکولی هوکان^{۱۹} و یک نیروی غیرخطی غیرگوسین را در کشش متوسط پیش‌بینی می‌کند. در کشش‌های بالا، زنجیره‌ها بدلیل آرایش‌های فضایی محتمل کمتری که می‌توانند اتخاذ کنند، آنتروپی کمی دارند. در چنین کشش‌هایی، سهم آنتالپی

خطوط قرمز در شکل (۵) شبیه‌سازی‌هایی است که بر طبق مدل WLC محاسبه شده‌اند و رفتار مولکول‌های پروتئینی را با طول‌های پایدار مختلف، 0.09 nm در شکل (۵-الف) (طول یک واحد آمینو اسید 0.09 nm است [۴۲]) و 0.36 nm در شکل (۵-ب) پیش‌بینی می‌کند. دومی بدلیل کشش بیش از یک مولکول در هر زمان است، زیرا پروب AFM در مقایسه با شعاع واندروالسی یک مولکول، شعاع بسیار بزرگتری دارد. بنابراین، با توجه به این که سیمان دائمی سیپرید به وفور دارای پروتئین است، تعجب‌آور نیست که در طی آزمایش چند مولکول به‌طور هم‌زمان کشیده شوند. در یک سیستم موازی توأم، مانند زمانی که تعداد زیادی از مولکول‌های مستقل به سطح یک پروب متصل شده‌اند، عوامل مکانیکی متناسب با تعداد مولکول‌های متصل شده سنجیده می‌شوند [۳۹]. این وضعیت مشابه کشش n فنر موازی در یک زمان است که در آن برای کشش فنر موازی n مقدار F مورد نیاز است. همچنان که ثابت فنر k سخت‌تر می‌شود، تغییر شکل هر فنر نیز کمتر می‌شود. این ایده به‌صورت موفقیت‌آمیزی برای تعیین تعداد الیگومرهای موجود در یک مجموعه ابرمولکولی از نانوالیاف‌های چسبنده دیاتوم‌ها به کار گرفته شده‌است [۱۳] و در حال حاضر برای شناسایی ویژگی‌های پروتئین سیمان سیپرید به کار گرفته شده‌است.

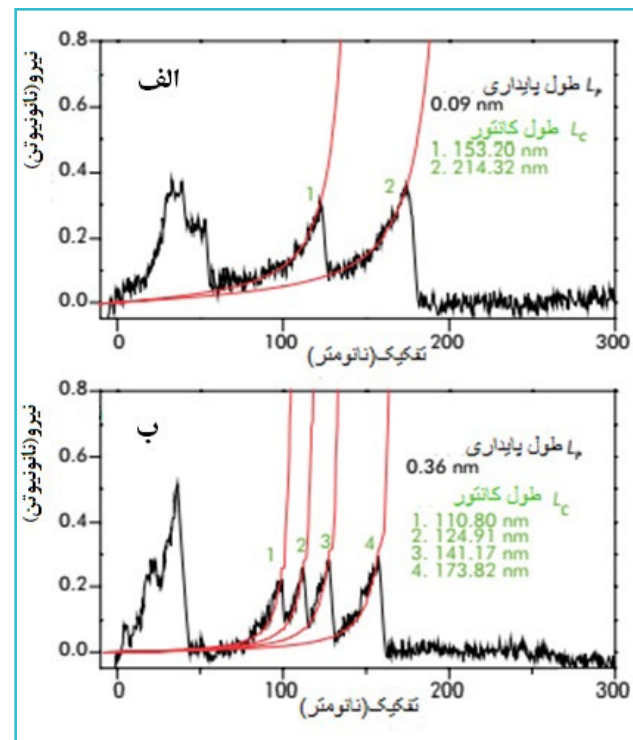
چشم‌انداز و زمینه‌های کاربرد

در حال حاضر، موضوع مورد مطالعه ما بر لایه میانی بین لارو صدف کشتی چسب 2^2 و سطح محل استقرار انتخابی آن متمرکز است. علاوه بر سیمان دائمی مورد استفاده در طول استقرار، ترشح آنتنولی سیپرید یا چسب موقتی [۴۳] که برای شناسایی سطح استفاده می‌شود نیز با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی مورد شناسایی قرار گرفت. گرچه زیست‌شناسان با رنگ‌آمیزی شیمیایی اثبات کرده‌اند که در طی عملیات شناسایی، چسب موقتی به‌صورت رد پا روی بعضی از سطوح تهنشین شده‌است [۴۴] و به‌عنوان نشانه‌ی ارزیابی برای شناسایی سیپرید عمل می‌کند، خواص مکانیکی آن هرگز بررسی نشده‌است. هر نوع اطلاعاتی درباره خواص نانومکانیکی این ترشح می‌تواند دیدگاه مفیدی را درباره چگونگی عملکرد چنین چسب‌های طبیعی و مهمتر از آن چگونگی ممانعت از عملکرد آن‌ها فراهم کند.

به علاوه، توانایی میکروسکوپ نیروی اتمی در ترسیم برهم‌کنش‌های سطحی خاص، این امکان را برای ما فراهم می‌آورد که ترکیب خاص رد پای سیپرید را روشن نماییم. با این یافته‌های جدید در مورد چسب دائمی و موقتی سیپرید، که با کمک میکروسکوپ نیروی اتمی بدست آمده است، امید می‌رود که پوشش‌های دریایی غیرسمی جدید مقاوم در برابر رسوب توسعه یابند.

بر رفتار کشش - نیروی مولکول غلبه می‌کند. تفاوت میان منحنی‌های مسافت - نیرو تجربی و رفتار پیش‌بینی شده WLC، زمانی که کشیدگی مولکولی به طول کانتور بخش گرفته شده زنجیر نزدیک می‌شود، با افزایش کشش افزایش می‌یابد. مسیرهای بازشدگی یک پروتئین مجزا در زمان واقعی توسط لی 2^0 و همکارانش [۴۰] با استفاده از طیف‌سنجی نیرو براساس میکروسکوپ نیروی اتمی با موفقیت پایه‌گذاری شده است. در اینجا ما از رویکردی مشابه استفاده می‌کنیم.

شکل (۵) دو منحنی نیرو - کشش را با یک الگوی دندان‌های متمایز نشان می‌دهد که با فاصله‌ی معین بین پیک‌ها جدا شده‌اند. طبق مدل زنجیر قربانی که توسط اسمیت 2^1 و همکارانش [۴۱] پیشنهاد شده‌است، هر پیک آزاد شدن یک پیوند کنفورماسیونی (آرایش فضایی) و طویل شدن طول برخی از زنجیره‌های پنهان را نشان می‌دهد. شکست یک پیوند قربانی، به‌طور معمول منجر به بازشدگی یک ناحیه یا حلقه پروتئینی می‌شود، که از آسیب‌رسانی به ستون فقرات پروتئین‌های چسبنده جلوگیری نموده، و نهایت سختی (سفتی) را فراهم می‌کند. مشخص شده‌است که این سازوکار در بسیاری از مواد طبیعی مانند پوسته صدف آبالون، استخوان [۴۱] و چسب دیاتوم [۲۳] به کار گرفته می‌شود که در ائتلاف مقادیر زیادی از انرژی مؤثر است.



شکل ۵: نمونه‌ای از منحنی‌های نیرو مطابق مدل زنجیره‌ای کرم مانند (مدل WLC، خطوط قرمز). برای انطباق‌های مختلف، طول‌های پایدار متفاوتی مانند الف) 0.09 nm و ب) 0.36 nm در مدل WLC استفاده شده‌اند که مشاهده می‌شود در طول کشش با افزایش مقدار طول کانتور از چپ به راست برای هر تصویر، پروتئین باز می‌شود.

پی‌نوشت

۱. کارشناس ارشد شیمی تجزیه - دانشگاه شهید بهشتی، آزمایشگاه جامع تحقیقاتی
۲. کارشناس ارشد شیمی آلی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش
۳. کارشناس ارشد شیمی تجزیه - پژوهشگاه صنعت نفت، مرکز تحقیقات نانوفناوری
۴. عضو کارگروه تخصصی میکروسکوپ روبشی پیمایشی شبکه آزمایشگاهی

5. Sir Humphry Davy
6. self-polishing copolymers (SPC)
7. biomimetic
8. Polydimethylsiloxane (PDMS)
9. fouling release coatings (FRG)
10. Atomic-force microscopy (AFM)
11. Nanoindentation
12. nanoelectromechanical systems (NEMS)
13. In situ
14. cypris
15. biofouling
16. Phang
17. conformation
18. Worm-like chain (WLC)
19. Hookean
20. Li
21. Smith
22. Barnacle Cyprid

مراجع

- [1] D. M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen, *Prog. Org. Coat.* 50, 75 (2004).
- [2] D. J. Crisp, P. S. Meadows, *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. B.* 156, 500 (1962).
- [3] S. M. Evans, A. C. Birchenough, M. S. Brancato, *Mar. Poll. Bull.* 40, 204 (2000).
- [4] N. Fusetani, *Nat. Prod. Rep.* 21, 94 (2004).
- [5] N. Aldred, L. K. Ista, M. E. Callow, J. A. Callow, G. P. Lopez, A. S. Clare, *J. Roy. Soc. Interface* 3, 37 (2006).
- [6] M. L. Carman, T. G. Estes, A. W. Feinberg, J. F. Schumacher, W. Wilkerson, L. H. Wilson, M. E. Callow, J. A. Callow, A. B. Brennan, *Biofouling* 22, 11(2006).
- [7] C. Anderson, M. Atlar, M. Callow, M. Candries, A. Milne, R. L. Townsin, *J. Mar. Des. Oper.* B4, 11 (2003).
- [8] J. D. Adkins, A. E. Mera, M. A. Roe-Short, G. T. Pawlikowsj, R. F. Brady, *Prog. Org. Coat.* 29, 1 (1996).
- [9] C. D. Anderson, R. Dalley, *Oceans* 18, 1108 (1986).
- [10] R. F. Brady, *Prog. Org. Coat.* 35, 31 (1999).
- [11] U. D. Hangen, S. Downs, R. Hoogenboon, H. Kranenburg, U. S. Schubert, *NanoS* 01, 18 (2006).
- [12] S. Zou, H. Schönherr, G. J. Vancso, in *Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging – Manipulation of*

- Molecules and Nanostructures, Ed.: P. Samori, Wiley & Sons: New York , 315 (2006).
- [13] T. M. Dugdale, R. Dagastine, A. Chiovitti, P. Mulvaney, R. Wetherbee, Biophys. J. 89, 4253 (2005).
- [14] A. E. Pelling, S. Sehati, E. B. Gralla, J. S. Valentine, J. K. Gimzewski, Science 305, 1147 (2004).
- [15] H. G. Craighead, Science 290, 1532 (2000).
- [16] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
- [17] S. N. Magonov, R. H. Reneker, Annu. Rev. Mater. Res. 27, 175 (1997).
- [18] J. K. H. Hörber, M. J. Miles, Science 302, 1002 (2003).
- [19] G. J. Vancso, H. Hillborg, H. Schönherr, Adv. Polym. Sci. 182, 55 (2005).
- [20] Ch. Gerber, H. P. Lang, Nature Nanotechnology 1, 3 (2006).
- [21] S. K. Lower, M. F. Hochella Jr., T. J. Beveridge, Science 292, 1360 (2001).
- [22] A. Kempe, J. W. Schopf, W. Altermann, A. B. Kudryavtsev, W. M. Heckl, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 99, 9117 (2002).
- [23] M. J. Higgins, P. Molino, P. Mulvaney, R. Wetherbee, J. Phycol. 39, 1181 (2003).
- [24] M. Jaschke, H-J. Butt, Langmuir, 11, 1061 (1995).
- [25] C. K. Wen, M. C. Goh, Nano Letters 4, 129 (2004).
- [26] N. Severin, J. Barner, A. A. Kalachev, J. P. Rabe, Nano Letters 4, 577 (2004).
- [27] J. Stein, K. Truby, C. D. Wood, M. Takemori, M. Vallance, G. Swain, C. Kavanagh, B. Kovach, M. Schultz, D. Wiebe, E. Holm, J. Montemarano, D. Wendt, C. Smith, A. Meyer, Biofouling 19, 87 (2003).
- [28] G. Swain, A. C. Anil, R. E. Baier, F. S. Chia, E. Conte, A. Cook, M. Hadfield, E. Haslbeck, E. Holm, C. Kavanagh, D. Kohrs, B. Kovach, C. Lee, L. Mazzella, A.E. Meyer, P. Y. Qian, S. S. Sawant, M. Schultz, J. Sigurdsson, C. Smith, L. Soo, A. Terlizzi, A. Wagh, R. Zimmerman, V. Zupo, Biofouling 16, 331 (2000).
- [29] Y. J. Sun, S. L. Guo, G. C. Walker, C. J. Kavanagh, G. W. Swain, Biofouling 20, 279 (2004).
- [30] I. Y. Phang, N. Aldred N, A. S. Clare, J. A. Callow, G. J. Vancso, Biofouling 22, 245 (2006).
- [31] A. B. Yule, G. Walker, J. Mar. Biol. Assoc. U. K. 65, 707 (1985).
- [32] S. Niederegger, S. Gorb, Y. Jiao, J. Comp. Physiol. A. 187, 961 (2002).
- [33] J. A. Nott, B. A. Foster, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. Ser. B 256, 115 (1969).
- [34] A. Janshoff, M. Neitzert, Y. Oberdorfer, H. Fuchs, Angew. Chem. Int. Ed. 39, 3212 (2000).
- [35] A. Razatos, Y. L. Ong, M. M. Sharma, G. Georgiou, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 95, 11059 (1998).
- [36] J. A. Callow, S. A. Crawford, M. J. Higgins, P. Mulvaney, R. Wetherbee, Planta 211, 641 (2000).
- [37] G. Walker, Mar. Biol. 9, 205 (1971).
- [38] C. Bustamante, J. F. Marko, E. D. Siggia, S. Smith, Science 265, 1599 (1994).
- [39] M. S. Z. Kellermayer, Physiol. Meas. 26, R119 (2005).
- [40] H. B. Li, W. A. Linke, A. F. Oberhauser, M. Carrion-Vazquez, J. G. Kerkv-liet, H. Lu, P. E. Marszalek, J. M. Fernandez, Nature 418, 998 (2002).
- [41] B. L. Smith, T. E. Schäffer, M. Viani, J. B. Thompson, N. A. Frederick, J. Kindt, A. Belcher, G. D. Stucky, D. E. Morse, P.K. Hansma, Nature 399, 761 (1999).
- [42] M. Rief, M. Gautel, F. Oesterhelt, J. M. Fernandez, H. E. Gaub, Science 276, 1109 (1997).
- [43] A. S. Clare, K. Matsumura, Biofouling 15, 57 (2000).
- [44] A. S. Clare, R. K. Freet, M. J. Mclary, J. Mar. Biol. Ass. U. K. 74, 243 (1994).